

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09255914 A**(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 97**

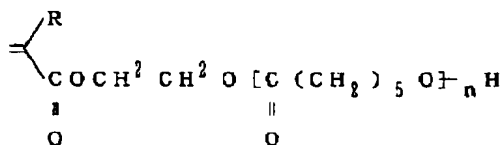
(51) Int. Cl.

C09D175/04**C08G 18/08****C08G 18/62**(21) Application number: **08067747**(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**(22) Date of filing: **25 . 03 . 96**(72) Inventor: **FUJIWA TAKAAKI
URABE SHINSUKE**(54) **WATER-BASED RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based resin composition equal or superior to solvent-based compositions in water resistance, weatherability, processability, and tight adhesion.

SOLUTION: A film-forming ingredient comprising as the essential components a compound represented by the formula (wherein R is H or-CH₃ and n is an integer of 1-20), a particulate polymer obtained by reacting an ethylenic monomer, and a water-dispersible isocyanate containing two or more isocyanate groups per molecule is dispersed into an aqueous medium.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255914

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/04	P H R		C 0 9 D 175/04	P H R
C 0 8 G 18/08	N F S		C 0 8 G 18/08	N F S
18/62	N E N		18/62	N E N

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-67747

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 藤輪 高明

新潟県新井市大字新井30-1-2

(72) 発明者 浦部 信輔

埼玉県蕨市南町4-24-12

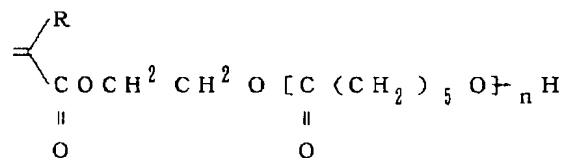
(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 溶液型と同等以上の耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れた水性樹脂組成物を得る。

【解決手段】

【化1】

R : H又は-CH₃

n : 1 ~ 20の整数

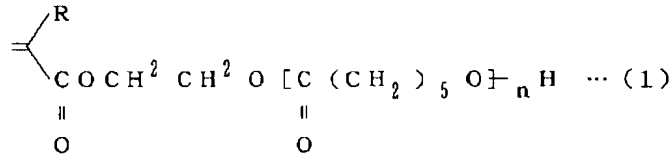
とエチレン性不飽和モノマーを反応させて得られる微粒子ポリマーと、一分子中2個以上のイソシアネート基を含有する水分散型イソシアネートとを必須の皮膜形成成分として、水性媒体中に分散せしめることを特徴とする水性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

* 【化 1】

*

R: H又は-CH₃

n: 1~20の整数

とエチレン性不飽和モノマーを反応させて得られる微粒子状ポリマーと、一分子中2個以上のイソシアネート基を含有する水分散性型イソシアネートとを必須の皮膜形成成分として、水性媒体中に分散せしめることを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項 2】エチレン性不飽和モノマーがアクリル化合物である請求項 1 に記載の水性樹脂組成物。

【請求項 3】水分散型イソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートをベースとした、水分散型イソシアネートである請求項 1 に記載の水性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる水性樹脂組成物に関する。更に詳細には、ε-カプロラクトンで変性された、(メタ)アクリルモノマーとエチレン性不飽和モノマーを反応させて得られる、微粒子状ポリマーと水分散イソシアネートより成る被覆水性樹脂組成物で、耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れ、金属用塗料、建築内外装塗料などに優れる、水性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】金属用塗料の金属素材としてはアルミニウム、ブリキ、スチール等の金属が用いられているが、その腐食を防止するためにエポキシフェノール系樹脂、エポキシ/アクリル系樹脂、エポキシ/アミノ系樹脂を用いた塗料が用いられている。しかし上記のように、塗料はいずれも耐水性、加工性が不充分であって、更に改良されたタイプの塗料が求められている。一方、建築用内外装塗料としては、溶剤型のアクリル/イソシアネートあるいは、アクリル/メラミン硬化型の塗料あるいは、水分散型アクリルエマルジョン等が一般に用いられている。

【0003】しかし溶剤型の塗料は、含有される有機溶剤類の環境に及ぼす影響、あるいは人体に及ぼす影響等から改善が求められている。

【0004】一方、エマルジョンポリマーなどの、いわゆる水性樹脂の開発が切望される中で、従来公知の乳化重合法に従って得られるエマルジョンポリマーを用いる限りでは、良好な耐水性、耐候性等を備えた水性樹脂組成物を得ることができない。一方、特開昭54-54164号公報に開示されている様に、エマルジョンポリマ

※一粒子の芯部に、架橋性モノマーを用いて高分子量化させる一方で、該ポリマー粒子の外側の殻部には、連鎖移動剤を用いて低分子化させたコアシェル型エマルジョン等が開発されているが、大幅な物性の改善という課題の解決には至っていない。一方耐水性、接着性の優れた水性塗料として、特開平4-246489にアクリル樹脂エマルジョン、メリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートアダクト型ポリイソシアネートとの混合したタイプが開示されているが、充分な要求性能を得るには至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この様に、従来の溶剤型あるいは水性樹脂組成物に従う限りにおいては、環境、衛生上の問題が小さく、耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れたものを見出すことはできないというのが実状である。

【0006】そのため本発明者らは、こうした環境、衛生上の問題が小さく、かつ塗膜の耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れた、被覆水性樹脂組成物を見出すべく鋭意、研究を開始した。

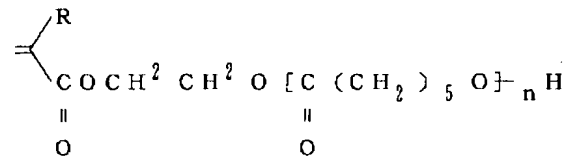
【0007】従って、本発明が解決しようとする課題は、従来の溶剤型塗料と同等以上の耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れ、しかも環境、衛生上の問題が小さい、水性樹脂組成物を得ることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上述したように発明が解決に照準を合わせ、鋭意、検討を行った結果、分子中にε-カプロラクトンがグラフトした水分散型微粒子樹脂と水分散型イソシアネートを必須の皮膜形成成分とした水性塗料組成物が耐水性、耐候性、加工性、密着性に優れた塗膜を形成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち本発明は、

【化 2】

R: H又は-CH₃

n: 1~20の整数

とエチレン性不飽和モノマーを反応させて得られる微粒子状ポリマーと、一分子中2個以上のイソシアネート基

を含有する水分散性型イソシアネートとを必須の皮膜形成成分として、水性媒体中に分散せしめることを特徴とする水性樹脂組成物であり、またエチレン性不飽和モノマーとして、アクリル化合物を用いた水性樹脂組成物であり、水分散型イソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートを用いた水分散型イソシアネートである、新規な水性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、ここにおいて本発明で用いる水性樹脂組成物は、次の工程によって得られるものである。

【0011】一般式(1)で示される、(メタ)アクリレート化合物とエチレン性不飽和モノマーを反応させて、微粒子状ポリマーを合成する。

【0012】ここで微粒子ポリマーを合成する方法として、水性媒体中で重合せしめることによって、微粒子状ポリマーが水中に分散してなるエマルジョンを調製する方法と有機溶媒中で重合せしめた後、水中に樹脂を分散せしめて調製する方法があるが常法に従えばよい。

【0013】ここで用いられる乳化剤又は分散安定剤として特に代表的なものを例示するにとどめれば、有機スルホン酸塩系あるいは有機硫酸塩系のアニオンが界面活性剤や、ポリオキシエチレン部分を有するノニオン系界面活性剤などであり、これらの中にエチレン性不飽和基を合せ持つ、いわゆる反応性乳化剤も含まれる。更に有機カルボン酸塩系、ポリビニルアルコール系、セルロース系あるいは、ピロリドン系分散安定剤もまた適用され得る。それぞれ具体的には、上記の有機スルホン酸塩系界面活性剤としては、エステル系スルホン酸塩、アミドスルホン酸塩、エーテル系スルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩類等があり、その中にはジオクチルスルホコハク酸のアミン、ナトリウムないしはカリウム塩などが含まれる。

【0014】反応乳化剤としては、スチレンスルホン酸塩、「エレミノール」S-2(三洋化成株式会社製品)、「アクアロンRN-20」(第一工業製薬株式会社製品)等がある。

【0015】ノニオン系乳化剤としては、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類などがあり、ノニオン系の反応性のものとしては、片末端がアルキルエーテルであるポリエチレングリコールの(メタ)アクリロイルオキシエーテル類などがある。

【0016】また、乳化重合に使用する重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ系重合開始剤及びレドックス重合開始剤等がある。有機過酸化物として特に代表的なものを例示するにとどめれば、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシドまたはジ-*t*-ブチルペルオキシド等であるし、無機過酸化物として特に代表的なものを例示するにとどめれば、過硫酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩ないしはカ

リウム塩等や過酸化水素等であるし、アゾ系重合開始剤として特に代表的なものを例示するにとどめれば、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等であるし、レドックス重合開始剤として特に代表的なものを例示するにとどめれば、過酸化水素-第一鉄塩、過硫酸塩-酸性亜硫酸ナトリウムまたはクメンヒドロペルオキシド-N,N-ジメチルアニリン等であるが、本発明による乳化重合は、開始剤の種類によって特に制限を受けるものではない。

【0017】更に必要に応じて、分子量調整剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸または α -メチルスチレンジイマーの様に、各種連鎖移動剤を用いることもできる。

【0018】ここで用いる式(1)の化合物としては、プラクセルFシリーズ(ダイセル化学工業製)を挙げることができる。具体的にはカプロラクトンジオールのモノアクリレートないしはモノメタクリレートである。式(1)でいう $n=1-20$ は、 ϵ -カプロラクトンの付加モル数であり、平均付加モル数を示す。

【0019】ここでいう、エチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリルの様に各種のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシブチルの様に各種のメタクリル酸エステル類、スチレンやビニルトルエンに代表される各種のビニル芳香族化合物類；あるいは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたはメチルイソプロペニルケトン等である。

【0020】他方、グリシジル基含有単量体類として特に代表的なものを例示するにとどめれば、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル等である。

【0021】また、カルボキシル基含有単量体類として特に代表的なものを例示するにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸などである。当該共重合体中の水酸基含有量は水酸基価として、5以上のものであることが望ましい。5より小さい場合、イソシアネートを硬化させた塗膜強度が充分であるからである。

【0022】乳化重合によって、微粒子散体を合成するには、30~90℃なる重合温度が適切である。30℃より低ければ反応が進行しないし、90℃以上では重合のコントロールが難しくなる。最終固形分としては、30~70%の範囲が好ましい。30%以下では樹脂濃度が低く、塗膜化しにくく、70%以上では粘度が上昇し

取扱いににくい。

【0023】また、エマルジョンを安定化させるためにpHを7.0～8.0にコントロールすることが望ましい。当該範囲内でもエマルジョンとしての機能は有しているが、保存安定剤性上本範囲が好ましい。pHが7.0%以下、8.0%以上では粒子が短期間で沈降しやすくなる等の問題を生ずる。pHのコントロールは、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、ジメチルアミン、n-ブチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等があり、これらは単独使用でも、二種以上の併用でも良い。

【0024】この様にして得られる水性組成物は、公知慣用の水性イソシアネートとの組み合わせにより、当該水性組成物のカルボキシル基及び／又は水酸基と反応させて硬化塗膜を得ることができる。

【0025】ここで言う公知の水性イソシアネートとしては、アクアネート100、アクアネート110、アクアネート200、アクアネート210（日本ポリウレタン工業株式会社）、あるいはタケネート11W-4

（2）等の自己乳化型ポリイソシアネートである。

【0026】水性イソシアネートの使用量としては、水*



【化4】



これらの反応物はオリゴマー化し、塗膜中に残存して物性上悪い影響を与える。上記現象より-NCOと水酸基の反応性を向上することは極めて重要な要素であり、本発明の特徴である。

【0030】かくして、本発明の水性塗料組成物は、PCMや家電用等の一般焼き付け用として、建築、瓦等の外装あるいは内装用として、又はプラスチック用塗料として用いることができる。

【0031】本塗料は、ベースコートとして、あるいはオーバーコート方式によって塗料形成することができるが、着色顔料及び／又はメタリック顔料を配合せしめた形で用いることもできるし、クリアーとして用いることができる。本塗料は常温で硬化することが可能であるし、焼付けを行う場合、80～160℃の範囲で15～200分間程度で良い。

【0032】以下実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】

（合成例1）滴下装置、攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を備えたフラスコ内に、脱イオン水の51.6.7gr及び過硫酸アンモニウム1.44grを入れて、75℃～85℃加熱し、窒素雰囲気化に攪拌しながら脱イオン水215.7gr、ポリオキシエチレンノニル

*性樹脂のOH基とカルボキシル基1モルに対し、イソシアネートモル比で0.5～1.5モル、好ましくは0.8～1.2である。0.8以下ではイソシアネートの架橋が不充分であり、1.2以上の場合、未反応イソシアネートが水と反応し、むしろ塗膜物性低下の原因となりうる。

【0027】本発明の効果としては、カプロラクトンで変性されたポリマーとイソシアネートの反応性が極めて高く、架橋密度が向上し、塗膜物性の性能アップがはかれることである。

【0028】従来の水性アクリルエマルジョンと硬化剤の組み合わせでは、水酸基等とイソシアネート類の反応は必ずしも充分進行していない。これは例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートをを用いた糸での乳化重合体等で生じる。つまりこれは、OH基がアクリル主鎖に近いためにイソシアネートの反応が立体的に阻害されやすいためと考えられる。一方、アクリル主鎖に対しカプロラクトンがグラフトした形の場合、水酸基は主鎖から離れイソシアネートとの反応性が向上する。一方NCOは水中の水あるいはアミンと反応することにより、架橋以外の反応を生じる。

【0029】

【化3】

フェニルエーテルサルフェートナトリウム塩22.9gr、メチルメタクリレート342.0gr、ブチルアクリレート300.0gr、アクリル酸10.65gr、PCL FM-1（ダイセル化学工業株式会社製）67.79grよりなる混合物を、3時間にわたって滴下した。滴下終了後、ターシャリーチルハイドライドパーオキシド0.38gr及びナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート0.33grを加え、同条件下で1時間保持した。反応終了後冷却し、エタノールアミンを加え、pH7.5に中和した。

【0034】（合成例2）滴下装置、攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を備えたフラスコ内に、脱イオン水の51.6.7gr及び過硫酸アンモニウム1.44grを入れて、75℃～85℃加熱し、窒素雰囲気化に攪拌しながら脱イオン水215.7gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩22.9gr、メチルメタクリレート375.9gr、ブチルアクリレート300.0gr、アクリル酸10.65gr、PCL FM-3（ダイセル化学工業株式会社製）33.90grよりなる混合物を、3時間にわたって滴下した。滴下終了後、ターシャリーチルハイドライドパーオキシド0.38gr及びナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート0.33grを加え、同条件下で1時間保持した。反応終了後冷却しエタノールアミンを加え、pH7.5に中和した。

【0035】（合成例3）滴下装置、攪拌装置、温度

計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えたフラスコ内に、脱イオン水の516.7gr及び過硫酸アンモニウム1.44grを入れて、75℃～85℃加熱し、窒素雰囲気下に攪拌しながら脱イオン水215.7gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩22.9gr、メチルメタクリレート375.9gr、ブチルアクリレート300.0gr、アクリル酸10.65gr、PCL FM-1（ダイセル化学工業株式会社製）33.9grよりなる混合物を、3時間にわたって滴下した。滴下終了後、ターシャリーチルハイドライドパーオキシド0.38gr及びナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート0.33grを加え、同条件下で1時間保持した。反応終了後冷却しモルホリンを加え、pH7.5に中和した。

【0036】（合成例4）滴下装置、攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えたフラスコ内に、脱イオン水の516.7gr及び過硫酸アンモニウム1.44grを入れて、75℃～85℃加熱し、窒素雰囲気下に攪拌しながら脱イオン水215.7gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩22.9grメチルメタクリレート375.9gr、ブチルアクリレート300.0gr、アクリル酸10.65gr、ヒドロキシエチルメタクリレート33.90grよりなる混合物を、3時間にわたって滴下した。滴下終了後、ターシャリーチルハイドライドパーオキシド0.38gr及びナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート0.33grを加え、同条件下で1時間保持した。反応終了後冷却し、エタノールアミンを加え、pH7.5に中和した。

【0037】（合成例5）滴下装置、攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えたフラスコ内に、脱イオン水の516.7gr及び過硫酸アンモニウム1.44grを入れて、75℃～85℃加熱し、窒素雰囲気下*

*に攪拌しながら脱イオン水215.7gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩22.9grメチルメタクリレート342.0gr、ブチルアクリレート300.0gr、アクリル酸10.65gr、ヒドロキシエチルメタクリレート67.2grよりなる混合物を、3時間にわたって滴下した。滴下終了後、ターシャリーチルハイドライドパーオキシド0.38gr及びナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート0.33grを加え、同条件下で1時間保持した。反応終了後冷却しエタノールアミンを加え、pH7.5に中和した。

【0038】（合成例6）高速攪拌機を備えた混合器にアクアネート210（AQ-210（日本ポリウレタン工業株式会社製）90grメチルエチルケトン10gr、脱イオン水100grを入れ、10分間攪拌し、乳濁液を得た。

【0039】（合成例7）アクアネート100（AQ-100（日本ポリウレタン工業株式会社製）を用いた他は、合成例6と同様に行った。

【0040】（合成例8）アクアネート110（AQ-110（日本ポリウレタン工業株式会社製）を用いた他は、合成例6と同様に行った。

【0041】（合成例9）タケネートNW-4（2）（武田薬品工業株式会社製）を用いた他は、合成例6と同様に行った。

【0042】（実施例1～6、比較例1～3）合成例1～5（これをA液とする）、合成例6～9（これをB液とする）で準備したものを各々表1に示す重量で混合し、表面処理したアルミ板に50μの塗膜となる様塗布し、80℃で180分硬化させた。

【0043】

【表1】

例	A液	B液	塗膜評価				
			硬化性	耐汚染性	密着性	耐水性	耐摩耗性
実施例1	合成例1 100g	合成例6 10.3g	○	○	○	○	H
" 2	" 2 100g	" 6 1.0g	○	○	○	△	B
" 3	" 3 100g	" 6 5.2g	○	○	○	○	H
" 4	" 1 100g	" 7 10.3g	○	○	△	○	H
" 5	" 1 100g	" 8 5.3g	○	○	△	△	H
" 6	" 3 100g	" 9 9.7g	○	○	○	○	I
比較例1	" 4 100g	" 6 9.7g	△	△	△	△	2H
" 2	" 5 100g	" 6 19.3g	△	○	△	△	H
" 3	" 4 100g	" 9 9.7g	△	○	○	×	H

硬化性…キシレンラビングにて評価 ○：100回以上

△：100～20回

×：20回未満

耐汚染性…マジックインキ（黒）

○：変化なし

除去性にて評価

△：やや変化あり

×：除去されず

密着性…素地に達する様にカッターナイフで、試験片のほぼ中央に、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの感覚で以って引いて、1cm²の中の升目ができるように、ゴバン目状に切り傷をつけ、その塗面に、粘着セロフエントープを張り付け、それを急激に剥がした後の、ゴバン目塗面を目視により評価判定した。

【0044】

○：塗膜の剥離が全く認められない

△：塗膜の剥離が少し認められる

×：塗膜の剥離が著しく認められる

耐水性…25℃の水に10日間浸し、目視判定した。

【0045】

○：全く変化しない

△：やや白化が認められる

×：著しく白化が認められる

*【0046】

【発明の効果】以上実施例より、アクリル鎖にカプロラクトンがグラフトしたエマルジョンは、イソシアネートとの硬化性に優れ、その塗膜物性も優れていることがわかる。

【0047】本システムは、脱溶剤化塗料の1つとして、安定性、諸性能に優れた樹脂組成物を提供するものである。

*